

Ртутьорганические соединения данного ряда получали электролизом иодистого тетраметиламмония (анод — платина, катод — ртуть) в среде ДМФ (окончание процесса контролировали по исчезновению в растворе четвертичной соли, концентрацию амальгамы определяли по методике [2]) и брали в количестве 5% веса мономера (стирол, метилметакрилат). Молекулярные массы полученных полимеров изменяются в интервале  $(5-8) \cdot 10^4$  (вискозиметрически).

Для упрощения технологической схемы процесса получение амальгамы и полимеризацию олефинов вели одновременно посредством электролиза четвертичной соли в присутствии мономера. Это позволяет к тому же избежать накопления больших концентраций амальгам тетраалкиламмония и их преждевременного спонтанного разложения. Об идентичности механизмов реакций полимеризации по обеим методикам судили по согласованности хода кинетических кривых (определенны спектрофотометрически).

Новочеркасский политехнический институт  
им. С. Орджоникидзе

Поступила в редакцию  
16 VI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. X. C. Багдарасьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1950.
2. G. B. Porter, J. Chem. Soc., 2, 760, 1954.

УДК 532.77:539.55:541.64:547.1'128

## ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА И ПОЛИАРИЛАТА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И НАПРЯЖЕНИЙ СДВИГА \*

Г. О. Ботвинник, А. А. Тагер, В. Е. Древаль

Изучение вязкости концентрированных растворов полимеров в широком диапазоне напряжений и скоростей сдвига показало, что их поведение зависит от гибкости цепи и межцепного взаимодействия растворенного полимера [1]. Поэтому по виду кривых течения, значениям активационных параметров в ряде случаев можно судить об этих важных характеристиках полимеров. С этой точки зрения представляет интерес изучение вязкости концентрированных растворов полидиметилсилоксана (ПДМС) и ароматических полиэфиров, поскольку на основе подобных им олигомеров изготавливают блок-сополимеры, например, блок-сополимеры метилсилоксана и бисфенола А-карбоната [2].

Исследовали ПДМС и полиарилат Ф-2 — продукт поликонденсации фенолфталеина и терефталевой кислоты (ПА). Молекулярная масса ПА, определенная вискозиметрически, равна  $1,1 \cdot 10^6$ , ПДМС —  $9,35 \cdot 10^5$ . Исследовали растворы ПА в тетрахлорэтане и диоксане, ПДМС — в этилбензоле. Объемная доля полимера в растворах  $\varphi_2 = 0,30$ . Характеристики объектов и методика исследования приведены в работе [3].

Из рис. 1 следует, что во всем изученном диапазоне температур зависимость логарифма вязкости от логарифма напряжения сдвига для растворов обоих полимеров выражается неполными кривыми течения. Аналогичная картина наблюдалась и для раствора ПА в более плохом по сравнению с тетрахлорэтаном растворителе — диоксане [4].

\* В экспериментальной части исследования принимали участие В. И. Новицкая и В. Р. Розенфельд.

Обращает на себя внимание тот факт, что при меньшем на порядок значении молекулярной массы полимера эквивалентный раствор ПА обладает значительно большей вязкостью, чем раствор ПДМС. По-видимому, при одинаковом значении степени полимеризации обоих полимеров вязкости их растворов отличались бы еще больше. На основании полученных данных были рассчитаны активационные параметры вязкого течения. При этом, согласно [5], мы задавались постоянным значением предэкспоненциального члена в уравнении Френкеля — Эйринга, равным  $10^{-3}$  ньют. Зависимость свободной энергии  $\Delta G_b$ , теплоты  $\Delta H_b$  и энтропии  $T\Delta S_b$

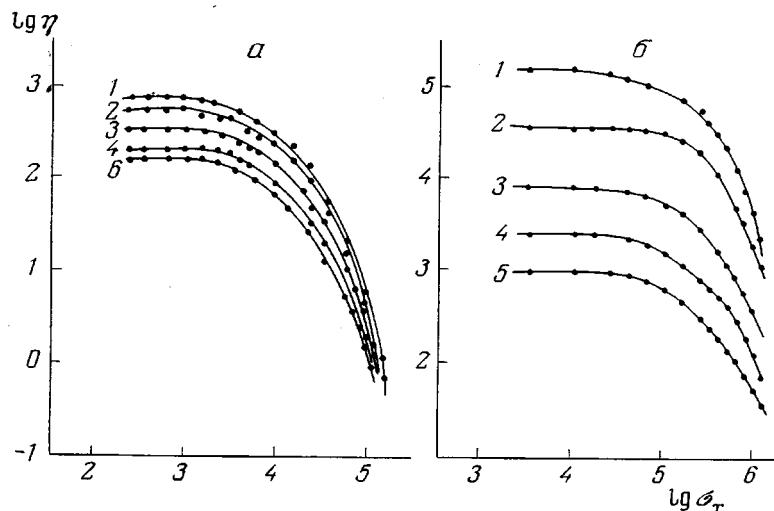


Рис. 1. Зависимость вязкости (пуази) от напряжения сдвига ( $\text{дин}/\text{см}^2$ ) растворов ПДМС в этилбензоле (а) и ПА в тетрахлорэтане (б) при  $100^\circ$  (1),  $25^\circ$  (2),  $55^\circ$  (3),  $90^\circ$  (4),  $122^\circ$  (5),  $125^\circ$  (6) и  $\varphi_2 = 0,30$

активации вязкого течения от напряжения сдвига для обоих полимеров приведена на рис. 2. Для раствора гибкоцепного полимера ПДМС [6] наблюдается исключительно низкая теплота активации течения —  $4 \text{ ккал}/\text{моль}$ , что близко к теплотам активации течения низкомолекулярных жидкостей. Она не зависит ни от температуры, ни от напряжения сдвига. Все это, согласно ранее изложенной концепции [5], свидетельствует об очень малой прочности флюктуационной сетки, являющейся следствием малого межцепочного взаимодействия. Энтропия активации для этих растворов величина отрицательная, что объясняется преимущественно происходящими при течении ориентационными процессами, вызванными развертыванием гибких макромолекул [5].

Теплота активации течения растворов полиарилатов при  $100^\circ$  равна  $8 \text{ ккал}/\text{моль}$ , при  $25^\circ$  —  $12 \text{ ккал}/\text{моль}$ . Это свидетельствует о более прочной сетке, образующейся в растворе этого полимера, что является следствием взаимодействия между ароматическими кольцами соседних цепей. Следовательно, эффективная вязкость растворов ПА обусловлена при  $25^\circ$  в основном процессом разрушения структуры раствора. Отсутствие третьего участка на кривой течения, однако, указывает на отсутствие каких-то более прочных структурных областей, которые не разрушаются растворителем и механическим полем, как это имеет место в растворах, например ацетата целлюлозы [1].

При более высоких температурах теплота активации вязкого течения уменьшается, а энтропия активации становится отрицательной. Следовательно, тепловое движение способствует разрушению сетки и реализации кинетической гибкости цепи. Превалирующим процессом становится про-

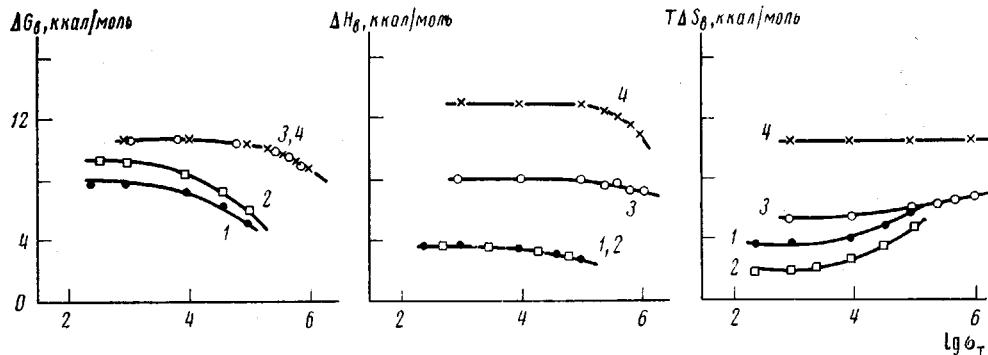


Рис. 2. Зависимость активационных параметров вязкого течения растворов ПДМС в этилбензоле (1, 2) и ПА в тетрахлорэтане (3, 4) от напряжения сдвига при 25 (1, 4), 100° (2, 3) и  $\varphi_2 = 0,30$

На графике зависимости  $T\Delta S_0$  от  $\lg \sigma_T$  цена деления на оси ординат  $-8; -4; 0; 4$

цесс ориентации, энтропия активации становится отрицательной величиной.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что при комнатной температуре полиарилат занимает промежуточное положение между типично гибкоцепными полимерами, такими, как ПДМС, полизобутилен и др., и умеренно жесткоцепными полимерами (ацетат целлюлозы и др.). При 100° гибкость его цепи, по-видимому, становится достаточной, чтобы разворачиваться в потоке. Промежуточное положение полиарилатов, по всей вероятности, обусловлено их строением: с одной стороны, ароматические кольца обеспечивают достаточно сильные межцепные взаимодействия и повышенную по сравнению с ПДМС вязкость. С другой стороны, наличие кислородных атомов в самом скелете цепи («шарниры») обеспечивает достаточную гибкость цепи этого полимера, которая особенно отчетливо проявляется при повышенных температурах. По-видимому, этим объясняется тот факт, что в разбавленных растворах полиарилаты ведут себя как гибкоцепные [7], а в блоке — как жесткоцепные полимеры [8].

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
4 VII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Тагер, B. E. Древаль, M. Курбаналиев, M. С. Луцкий, H. Е. Беркович, И. М. Грановская, T. A. Чарикова, Высокомолек. соед., A10, 2044, 1968; A. A. Тагер, B. E. Древаль, Rheol. Acta, 9, 517, 1970.
2. R. P. Kamboj, Block Polymers, Plenum Press, New York — London, 1970, p. 263.
3. A. A. Тагер, B. E. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., A14, 1381, 1972.
4. Г. О. Ботвинник, Диссертация, 1972.
5. A. A. Тагер, Г. О. Ботвинник, Высокомолек. соед., A16, 1284, 1974; A. A. Тагер, Rheol. Acta, 13, 323, 1974.
6. В. Н. Цветков, B. E. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, B. B. Коршак, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., A15, 2650, 1973; С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, B. M. Меньшов, J. Polymer Sci., C 39, 113, 1972.
8. A. A. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.